PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-091093

(43) Date of publication of application: 28.03.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number: 2001-282867

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing:

18.09.2001

(72)Inventor: MARUYAMA MASATOSHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for developing an electrostatic charge image whose resolution is high and which is excellent both in fixing performance and heat resistance.

SOLUTION: The toner for developing the electrostatic charge image is constituted by forming an intermediate layer having electrifying property reverse to a toner inner core particle incorporating at least resin and a colorant on the surface of the toner inner core particle, and forming an outer shell layer having electrifying property reverse to the intermediate layer on the surface of the intermediate layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Searching PAJ Page 2 of 2

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

謸 ধ 盐 华 噩 4 2 (18)日本国格許庁 (JP)

€

特開2003-91093 (11)特許出頭公開番号

(P2003-91093A)

平成15年3月28日(2003.3.28) (43)公開日

1111年 311 384 88 9039 311 9/08 9/087 G03G (51) Int.C.

2H005

審査請求 未請求 請求項の数9 〇L (全13 頁)

(71) 出顧人 000005968	三菱化学株式会社	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号	明者 丸山 正俊	新檔果上館市福田町1番地 三菱化学株式	会社内	(74)代理人 100103997	弁理士 長谷川 現町	Fターム(数略) ZHOO5 AA13 ABO8 ABO7 CAZO DA01	EA03		
(12)			(72)発明者			(74) A		F3-			
(*) [EX2001 - 282867(P2001 - 282867)		平成13年9月18日(2001.9.18)									
(21)出版每号		(22) 出版日									

静電荷像現像用トナー及びその製造方法 (34) [38股の名称]

57) [要約]

【限題】 高解像度で定着性と耐熱性の共に優れる静電荷 2.現像用トナーを提供する。

- - 内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有 する中間層が形成され、歓中間層の装面に中間層と逆の 【解決手段】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するト 寄電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とす 5 静気荷像現像用トナー。

【請求項2】 トナー内核粒子が懸濁重合法によって製 帯電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とす る静電荷像現像用トナー。

ナー内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有 する中間層が形成され、数中間層の表面に中間層と逆の

【闢求項1】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するト

(特許請求の範囲)

造されたものである、 顔水項1に記載の静電荷像現像用

トナー内核粒子が乳化蛋合凝集法によっ て製造されたものである、間求項1に記載の静電荷像現 [醇水填3] 像用トナー。

中間層が燐酸三カルシウムからなる、類 る、請求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用ト 求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 【群求項5】 中間層がペンゾグアナミン樹脂からな [順水項4]

ンからなる、顔水項1~3のいずれかに配載の静電荷像 【翻水項6】 中間層がイオン性官能基含有単量体を含 む単盤体の共重合で得られた乳化重合樹脂のエマルショ 現像用トナー。

ある、請求項1~6のいずれかに記載の静電荷像現像用 トナー内核粒子のガラス転移温度が55 **で以下であり、外殻層のガラス転移温度が55℃以上で** |耐水頂7]

【間求項8】 懸濁重合法によるトナーの製造方法にお 逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成さ で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷 せ、骸中間層の表面を中間層と逆の帯気性を有する樹脂 いて、帰濁監合終了後のトナー内核粒子の表面にそれと 像現像用トナーの製造方法。

において、凝集工程終了時及び/又は熟成工程における トナー内核粒子の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒 させることを特徴とする静配荷像現像用トナーの製造方 【請求項9】 乳化血合凝集法によるトナーの製造方法 子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中 間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成

[発明の詳細な説明]

0001

像現像用トナーに関する。さらに詳しくは耐久性と定着 [発明の属する技術分野] 本発明は、静電荷像現像用ト ナー及びその製造方法に関する。詳しくは本発明は、電 子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷 性とが共に優れ、かつ改善された帯電性を有するトナー

[0002]

させ、次いでこれをトナーにより現像した後、転写紙な 30 る中間層が形成され、数中間層の安面に中間層と逆の脊 には、画像形成装置の感光体ドラム上に静電潜像を形成 [従来の技術] 電子写真法で可視画像を形成させる場合

3

値々の方法で製造されたスチレン・アクリレート系共宜 合体或いはポリエステル等のパインダー樹脂及び着色剤 に、必要に応じて潜電制御剤、磁性体等を乾式混合した 後、押出機等で海陽混模し、次いで粉砕、分数すること どに転写させ、次いで熱苺により定着させて可視画像を によりトナーを得る方法、いわゆる溶融混線粉砕法によ 形成させる。従来、一般的に用いられているトナーは、 って製造されてきた。

る場合には、粒子径の制御が容易であるので、小粒子径 であるので低軟化点樹脂を使用したトナーの製造が可能 であり、高解像度及び低温定着性に優れたトナーを得る 【0003】一方、近年プリンターや複写機に求められ ている高画質化及び高速化を達成するために、トナーの これらの点で溶酸混模粉砕法を改善する方法として、水 系媒体に重合性単量体、着色剤、皿合開始剤等の混合液 合で得られた低合体一次粒子のエマルジョンに着色刺及 び随意に帯電制御刺箏を添加し凝集及び熟成を行ってト いる。これらの瓜合法と呼ばれる製造方法でトナーを得 で粒度分布の狭いトナーが得られ、また粉砕工程が不要 <u>低合させてトナー粒子を得る懸濁瓜合法、並びに乳化瓜</u> ナー粒子を得る乳化重合凝集法が投案され、実施されて 小粒径化及び低温定粒性がより一層必要とされている。 を懸濁分散させて好適な粒度の液滴を形成させた後に、 2

[0004]

ことができる。

や特開平1-105261号公報等にはトナー安面に特 とが提案されている。しかしながら低ガラス転移温度の ると定着性が損なわれるという欠点があった。これらの 性を確保するためには大量の外核物質を被覆する必要が [発明が解決しようとする課題] 上記のような重合法に よるトナー性能の改善においても、トナーの耐久性を向 上させるために樹脂の分子畳やガラス転移温度を高くす 問題を解決するために、特開昭59-79257号公報 殊なコーティング層を形成させてカプセル構造にするこ 内核粒子に高ガラス転移温度の外核物質を被覆する一般 的なカプセル構造においては、小面積の外核非被覆部の 存在によってもトナーの耐熱性が損なわれるので、耐熱 あり、結果として定着性の大幅な改善は得られないのが 8

耐久性と定着性とが共に優れ、かつ改善された帯電性を [0005]本発明は、従来法の上配の欠点を克服し、 有するトナーを提供することを課題とする。 実状であった。 Ş

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術の [9000]

上記欠点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、トナーを 特定の3層構造とすることにより上記の課題を解決し得 ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発 一内核粒子の装面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有す 明の要旨は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナ

気性を有する外数層が形成されてなることを特徴とする 静電荷像現像用トナー、に存する。

【0007】本発明の他の要旨は、懸両宜合法によるトナーの製造方法において、懸両正合終了後のトナー内核粒子の要面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、数中間層の契面を中間層と逆の帝電性を有する樹脂で故障して外数層を形成させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、に存す。

【0008】本発明のさらに他の要旨は、乳化血合凝集法によるトナーの製造方法において、凝集工程終了時及び/又は熱成工程におけるトナー内核粒子の安面にそれと逆の希電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、数中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する時間で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電を依頼とするのの。

[発明の実施の形態] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の袋面に特定の帯電性を有する中間層が形成され、骸中間層の表面に特定の帯電性を有する外殻層が形成され、様中間のの表面に特定の帯電性を有する外殻層が形成されて構成されている。

[0010] 先ず、上記トナー内核粒子につき限明する。トナー内核粒子は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有し、必要によりさらに希配制御剤、磁性体微粒子、整型の容の窓加剤を含有することができる。上記トナー内核粒子を構成する樹脂としては、一般にトナーを製造する際に結婚樹脂として用いられるものであればよく、特に限定されないが、例えば、ポリストレン系樹脂、ポリスラアル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エボキン系樹脂等の熱可塑性樹脂、ポリエンテル系樹脂、エボキン系樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの樹脂の混合物等が挙げられる。好ましくはポリスチレン系共重合体樹脂が使用され、より好ましくはポリスチレン系共運合体樹脂である。定着性及び耐熱性の製点からガラス転移間度は通常、0~65℃であり、好ましくは20~55℃

、5001]上記ポリスチレン系共宜合体機能は、スチレン系単量体を主成分とする共宜合体でもり、数スチレン系単量体の倒としては、スチレン、ローメチルスチレン、ローメチルスチレン、ローメチルスチレン、ローメチルスチレン・ローメチルスチレン・ローメチル、大型では、一個若しくはそれ以上の(メタ)アクリル酸系単電体を主成分とする(共)近合体であり、数値能を形成する単位の例としては、アクリル酸ブロビル、アクリル酸ローオクチル、メタアクリル酸ローオケチル、メタアクリル酸コーオケチル、メタアクリル酸コーオケチル、メタアクリル酸コーガチル、メタアクリル酸コーガチル、メタアクリル酸コーブチル、メタアクリル酸コーブチル、メタアクリル酸コーガケチル、メタアクリル酸コーブチル、メタアクリル酸コーガケチル、メタアクリル酸コーガケチル、メタアクリル酸コーガケチル、メタアクリル酸コーガケチャルを挙げることができ

る。好ましくは炭紫数1~12、より好ましくは3~8

の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルを1 種又は2種以上組み合わせて用いる。

[0012]上記樹脂は癌性基を有することが好ましい。癌性基としてはカルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ホルミル基等の酸性癌性基、アミノ基等の塩基性医性基、アミアメス・アンメンス・アンドン・エビ性性素、アニアが等の中性医性基等が挙げられる。上記価性基は癌性差を有する単量体の共宜合、結合宣合、付加重合等により樹脂中に導入することができる。

[0013]上配価性基を有する単量体中、酸性価性基を有する単量体としては、例えば、カルボキシル基を有する。、βーエチレン性不飽和化合物及びスルホン基を有する。、βーエチレン性不飽和化合物等を挙げることができる。上配カルボキシル基を有する。、βーエチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、ケイ皮酸等を挙げることができる。また、スルホン甚を有する。、βーエチレン性不飽和化合物としては例えば、スルホン化エチレン、そのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸を挙げる、、そのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸を挙げる、、そのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸を挙げる、、そのナトリウム塩、アリルスルホコハク酸を挙げる、

ことができる。 【0014】上配極性基を有する単母体中、塩巻性極性 基を有する単量体としては、例えば、アミノ基、アミノ 基の塩又は4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコー ルの(メタ)アクリル酸エステル、窒素含有複素環基で 電換されたビニル化合物及びN, Nージアリルアルキル アミン又はその4級アンモニウム塩を挙げることができ る。好ましくは、アミノ基、アミノ基の塩あるいは4級 アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)ア クリル酸エステルが用いられる。

【0015】上記アミノ恭、アミノ恭の塩又は4歳アンモニウム恭を有する脂肪族フルコールの(メタ)アクリル酸エステルとしては、倒えば、ジメチルアミノエチルアシリレート、ジェチルアミノエチルメタクリレート、ジェチルアミノエチルフラリレート、ジェチルアミノエチルフラリレート、ジェチルアミノエチルスクリレート、ジェチルアミノエチルメタクリレート、ジェチルアミノエテルフラリレート、ジェチルアミノエテルフラリレート、ジェールの1000円できる。また、2000円が200円では、例えば、ビニルビリジニウムクロリド、ビニルとリジニウムクロリド、ビニルフンモニウム塩としては、例えば、N、Nージアリルエチルアンモニウムクロリド、N、Nージアリルエチルアンモニウムクロリド、N、Nージアリルエチルアンモニウムクロリド、N、Nージアリルエチルアンモニウムクロリド、2000円できる。

ーノーノーにお客性法を有する単位体中、中性価性基を有する単量体中、中性価性基を有する単量体上では、例えば、 (メタ) アクリル酸アミドあるいは窒素原子上で置換された (メタ) アクリル酸アステル、シアノ基を有する (メタ) アクリロニトリルが挙げられる。上記 (メタ) アクリル酸アミドあるいは窒素原子上で置換された (メタ) アクリル酸アミドあるいは窒素原子上で置換された (メタ) アクリル酸アミドあるいは窒素原子上では

例えば、アクリルアミド、Nープチルアクリルアミド、 N, Nージプチルアクリルアミド等を挙げることができる。また、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ エチル等を挙げることができる。 [0017] 前記録合重合或いは付加重合に使用されるカルボキシル基を極性基として有する単量体としては、倒えば、無水フタル酸、ペンゼン-1,2,4-トリカル式ン酸等の芳香族カルボン酸;シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸等の脂肪族カルボン酸;アトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸及びそれちの無水物等が増がられ、同じくアミノ差を極性基として有する単量体としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレンドリアミン等の類状脂肪族アミン:メタフェーレンジアミン、ジアミンジフェルメタン等の労者族アミン等が挙げられる。また、水酸基を植性基として有する単重体としては、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエタノールアミン等の脂肪族ジオール等が続いれる。

【0018】次に上記着色刺としては、例えば無機顕料、有機顕料及び合成染料を挙げることができ、無機顕料または有機顕料が好ましく用いられる。一種若しくは二種以上の顕料及び/又は一種若しくは二種以上の銀料を組み合わせて用いることもできる。上記無機顕料としては、例えば、金属粉系顕料、金属酸化物系颜料、カーボン系顕料を挙げることができる。

[0019] 金属粉系顔料としては、例えば、鉄粉、銅粉等を挙げることができる。金属酸化物系顔料としては、例えば、マグネタイト、フェライト、ペンガラ等を挙げることができる。上記カーボン系顔料としては、例えば、カーボンブラック、ファーネスブラック等を挙げることができる。また、上記有機顔料としては、アン系顔料、酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料、媒染染料系顔料、フタロシアニン系の料料、並びにキナクドリン系の料及びジオキサン系顔料等を挙げることができる。

【0020】上記アゾ系顔幹としては、例えば、ペンジジンイエロー、ペンジジンオレンジ等を挙げることができる。上記酸性染料系顔料及び塩盐性染料系顔料としては、例えば、キノリンイエロー、アシッドグリーン、アルカリブルー等の染料を沈霞剤で沈霞させたもの、あるいはローダミン、マゼンタ、マカライトグリーンの染料を全挙げることができる。上記解染染料料額料としては、例えば、ロドロキシアコンプン酸などで沈霞させたもの等を挙げることができる。上記解染染料系の科としては、例えば、コクロシアニンブルー、スルホン化鋼ファロシアニン等を終りることができる。上記・ナクリドン系銀料及びジオキサン系額料としては、例えば、キナクリドンド、キナクリドンバイオレット等を挙げる

(4)

4

[0021]上配合成集料としては、例えば、アニリン 周、アン染料、ナフトキノン染料、インジゴ染料、ニグロシン染料、ナフトキノン染料、ボリメチン染料、ドリメチン染料、トクジンが、トリスピジアリルメタン染料等を挙げることができるが、好ましくは、アニリン開、ニグロシン染料、アン染料が用いられ、さらに好適なものとしては、アブ染料が用いられ、さらに好適なものとしては、アブ染料のうち分子中にサリチル酸、ナフトエ酸または8ーオキシキノリン残基を有し、クロム、鋼、コバルト、鉄、アルミニウム等の金属と諸塩を形成するものが用いられる。

[0022]上記帯電制印刷としては、例えば、ニグロシン系の電子供与性染料、ナフテン設または高級脂肪酸の金属塩も級アンモニウム塩、キレート部料、電子受容性の有機錯体、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル等を挙げることができる。上記磁性体微粒子としては、強磁性体の金属、金属酸化物等値をのものが用いられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、マグネタイト、フェライトなどが用いられる。

[0023] 上記種型剤としては、例えば、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、パルミチン酸塩等の高級脂肪酸金属塩や天然及び合成のパラフィン類及び脂肪酸エステル類または一種以上を適宜組み合わせたものが用いられる。本発明において、トナー内核粒子の製造法は限定されず、溶融混解粉砕に製造しても、懸剤蛋合法、乳化面合凝集法等の瓜合法によって製造してもよい。一般的には、これら各種の製造法の内で瓜合法による方が好ましく、また瓜合法の内では乳化塩合繊維による方が好ましく、また瓜合法の内では乳化塩合繊維による方が好ましく、また瓜合法の内では乳化塩合繊維による方が好き

ナー内核粒子100瓜量部に対し0.3~10瓜豊部が 【0024】本発明のトナーにおいてトナー内核粒子の 燐酸三カルシウムが正帯電性を有する微粉末の好ましい 例として例示されるが、マグネタイト、フェライト、ベ **系顔料、モリブデンレッド等のクロム酸塩系顔料、ミロ** リブルーのようなフェロシアン化化合物系顕料等も使用 が可能であり、それぞれの帯配性に応じて使い分けるこ とができる。これら無機徴粒子の添加量は、処理前のト 好ましく、さらに好ましくは0.5~5 虹盤部が、最も 好ましくは1~3 塩量部が使用される。0、3 瓜量部よ 無機徴粒子及び有機微粒子が挙げられる。上配無機微粒 子としては、疎水性シリカ類、酸化チタン類、酸化アル ンガラ、亜鉛苺、酸化クロム、ウルトラマリーン、コバ **ルトブルー等の金属酸化物系顔料や硫化亜鉛等の硫化物** り少ないと目的とする外殻層が均一層として得られ難く なり、また10重量都を越えて使用するとトナーの定着 **扱面に中間層を形成させるための中間層材料としては、** ミニウム類等が負荷配性を有し、アミノ変成シリカ類、

性が悪化する傾向がある。 【0025】上記有機酸粒子としては、例えばスチレン 系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステ

ル系樹脂、グアナミン系樹脂、メラミン系樹脂等の樹脂 粉末としては日本触媒化学社より得られるペンゾグアナ らに上記例の他に有機顔料類も使用が可能であり、ベン **ジジンイエロー、ペンジジンオレンジ、パーセネントレ** ッド4Rなどのアン系額料、キノリンイエロー、アシッ ドグリーン、ピーコックブルー等の染料を沈殿剤で沈殿 - 等の染料をタンニン酸、吐酒石、PTA,PMA, P しては日本ペイント社から得られるスチレン系樹脂徴粒 子(「タフトン」シリーズ)や松研化学社から得られる ズ)が挙げられ、これらはグレードを選べば正、負何れ の奇配性をも得ることができる。また正帯配性の樹脂微 ミン樹脂(「エポスター」シリーズ)が例示される。さ させたものや、ローダミン、マゼンタ、ピクトリアブル TMAなどで沈殿させた敬性/塩嶅性染料系顔料、ヒド 徴粉末が挙げられる。これらの樹脂微粉末の好適な例と アクリル系樹脂微粒子 (「MX、MR、MP」シリー

なり、また15 近最部を越えて使用するとトナーの定権 【0026】本発明のトナーにおいて中間層の装面に外 性が悪化する傾向がある。

脂が挙げられる。上記樹脂としては、トナー内核粒子を テル系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂などが ~3 μmの穏囲が卒ましく、0. 1~1μmがさらに好 しない樹脂粒子単体の凝集体が発生しやすく、また3 μ mを越えて大きすざると外数層が不均一になり、耐熱性 が悪化しやすい。これら外殻層の樹脂の使用敷は、処理 前のトナー内核粒子100瓜畳部に対しり、5~30m も好ましくは3~10瓜量都が使用される。0.5瓜畳 挙げられるが、耐熱性の観点からガラス転移温度は55 C以上が好ましく、65℃以上がさらに好ましい。これ らの樹脂は外殻層の形成の仕方にもよるが、粉体微粒子 か、その分散液として使用するのが外散を均一に形成さ せるために好ましい形態であり、その粒子径は0.05 ましい。粒子径が0、05μmより小さいと外数を形成 監部が好ましく、さらに好ましくは1~20瓜豊部、最 邸より少ないと目的とする外殼が均一層として得られ離 く耐熱性が悪化し、また30瓜量部を越えて使用すると トナーの定着性が悪化する傾向がある。また耐久性の観 数層を形成させるための外数層材料としては、種々の樹 構成する樹脂と同様に通常のスチレン系樹脂、ポリエス

によりトナー内核粒子を得る。溶酸退標粉砕法で得られ 製造するには、種々の方法で製造された樹脂及び着色剤 に、必要に応じて帯電制御剤、磁性体等を乾式混合した [0021] 洛脇焜模粉砕法によってトナー内核粒子を 後、押出機等で溶融混模し、次いで粉砕、分級すること 万以上が好ましく、5万以上がさらに好ましい。

キサー、ハイスピードミキサー毎にて均一付着が可能で あるが、簡単に付着させただけでは剥がれやすく表面の 帯配性が不均一になり易く、外殻層を被覆するのに悪影 または奈良機械社より得られるハイブリタイザーや、ホ は、粉砕して得られたトナー内核粒子に粉体の無機及び れらの徴粒子を均一に付着させる。通常のヘンシェルミ うなコーティング装置を用いて固着させることが好まし ノ又は有機の微粒子を添加混合して内核粒子の表面にこ ソカワミクロン社から得られるメカノフュージョンのよ 響があるので、加熱下に混合することで固着させるか、 る内核粒子を用いてその表面に中間層を形成させるに

の装面にこの内核粒子と逆の帯電性を有する中間層を形 【0028】洛脇混模粉砕法で得られるトナー内核粒子 内核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内 イスピードミキサー等にて均一付着が可能であるが、簡 単に付着させただけでは剝がれやすく、均一な外殻層が 形成されないので、加熱下に混合することで固着させる 核粒子と同じ帯配性の樹脂微粒子を添加混合して、内核 **位子の安面にこれらの粒子を均一に付着させることによ** り行なうことができる。通常のヘンシェルミキサー、ハ 成させた後、さらに外殻層を形成させる方法としては、

キナクリドンレッド苺のキナクリドン系顔科苺も使用が 可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けること 一内核粒子100瓜亜部に対し0.5~15瓜亜部が好 ましく、さらに好ましくは0. 7~10重動部、最も好 ましくは1~5瓜最都が使用される。0.5瓜量都より

4、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料、

ロキシアントラキノン類の金属塩類等の媒染染料系面

ができる。これら有機徴粒子の添加量は、処理前のトナ

も少ないと目的とする外殻磨が均一層として得られ職く

好ましい。またその他の方法としては外殻層を形成する てスプレードライする方法も採用できる。このようにし や、ホソカワミクロン社から得られるメカノフュージョ ンのようなコーティング装置を用いて固着させることが 樹脂微粒子の分散液中に中間層を有する粒子を懸濁させ **て本発明のトナーが得られるが、必要に応じさらにシリ** か、または奈良機械社より得られるハイブリタイザー カ苺の外添処理を行ってもよい。

より行うこともできるが、懸濁重合終了時のスラリー状 い。この場合、無機及び/又は有機の微粒子も付着の均 するには、水系媒体に重合性単量体、着色剤、重合開始 処理して中間層を形成させる方法としては、乾燥処理し た後の内核粒子を用いて溶酸混練粉砕法と同様な処理に 題で付着処理をした方が付着の均一性が増すので好まし 【0029】懸濁핇合法によってトナー内核粒子を製造 **剤等の混合液を懸濁分散させて好適な粒度の液滴を形成** させた後に、重合させてトナー内核粒子を得る。懸濁重 合法で得られるトナー内核粒子をこの内核粒子と逆の帯 電性を有する無機及び/又は有機の微粒子でその表面を -性の観点から分散液に加工して使用することが好まし 【0030】無機及び/又は有機の微粒子を分散液に加 系樹脂の場合、分子量はGPCによる数平均分子畳で3 so

点から被粉砕性が小さい方が好ましく、倒えばスチレン

げられる。この分散は通常、界面活性剤や保護コロイド ライター、ターポ工築社から得られる0Bミルなどが挙 エして使用する方法は、懸濁重合トナーのスラリー液が 一般には水スラリーであるので、同様に水に分散するの よく、市販の各種分散機であるホモジナイザー類、メデ **イアミル類、超音波分散機類、ディスパーザー等が使用** 可能である。中でも、メディアミルが最も効率よく分散 が可能であり、それらの例としては神鋼パンテック社か **ら得られるコポールミル、三井鉱山社から得られるアト** がよい。分散の方法は通常の顔料分散の方法を用いれば 類を添加して行われる。

活性剤があり、これらは単独でも複数併用しても利用出 界面活性剤の単独あるいは非イオン性界面活性剤との併 同極性を単独であるいは非イオン性の保護コロイドとの 【0031】界面活性剤にはイオン別に区別すると、ア ニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面 来るがトナー内核粒子への付着均一性を得るためには無 機及びノ又は有機の微粒子のイオン性と同じイオン性の 用が窒ましい。また保護コロイドを用いる場合も同じく 併用使用が望ましい。

ルアリールスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸 塩類、アルキルリン酸塩類、更にはこれらにポリオキシ ン酸ソーダ、オレイン酸カリなどの脂肪酸塩類、ラウリ ル硫酸ソーダ、ラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキ タ、 アルキルナフタレンスルホン酸ソーダなどのアルキ 【0032】アニオン界面活性剤の例としては、オレイ ル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸ソー エチレンの如きポリオキシアルキレン鎖を付加させたノ ニオニックアニオン型界面括性刺類が挙げられる。

【0033】非イオン性界面活性剤の例としては、ポリ ステアリルエーテルなどのオキシアルキレンアルキルエ テル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルな どのポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル 類、ソルピタンモノラウレート、ソルピタントリオレエ ートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエ チレンモノラウレートなどのポリオキシアルキレン脂肪 酸エステル類、オレイン酸モノグリセリドなどのグリセ **ーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエー** オキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン リン脂肪酸エステル類が挙げられる。

【0034】カチオン界面活性剤の例としてはラウリル アミンアセテートなどのアルキルアミン塩類、ラウリル チルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩 その他にラウリルベタインなどの両性界面活性刺類やN ーアリルオキシアルキルN, N, Nートリアルキルアン モニウム塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩のアル キル部に二重結合を導入した反応性乳化剤も使用が可能 トリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメ **類、ポリオキシエチルアルキルアミン類が挙げられる。**

ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセル ス誘導体とその塩、グアーガムなどの天然多糖類、低分 これらの界面活性剤は無機及びノ又は有機の微粒子に対 [0035] 保護コロイドの何としては部分ケン化ポリ ロース、カルボキシメチルセルロース塩などのセルロー ピニルアルコール、完全ケン化ポリピニルアルコール、 子アクリルニトリル樹脂のケン化物などが挙げられる。 して通常0.3~20瓜豊%が使用される。

【0036】懸濁重合法で得られるトナー内核粒子に逆 の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をその扱 面に付着させて内核粒子と逆の帯配性の中間層を有する ラリーに無機及び/又は有機の微粒子の分散液を加える 加えるとその中に含有される逆極性の界面括性剤のため 内核粒子のスラリーが不安定になりやすいので、事前に スラリーに界面活性剤を追加添加したり、pH**関整**して 安定化するか、あるいは無機及び/又は有機の微粒子の 分散液の中に含有される逆極性の界面活性剤の畳をスラ た無機及び/又は有機の微粒子の分散液は付着をより均 **一にするために逐次に添加することが好ましい。付着の** 度合いはサンプリングして帯電量等を副定することで後 証される。付着処理が完了するとそのスラリー状態を保 ち次工程の外殻層を形成することが好ましいが、一旦乾 燥処理して粉体にして溶酸視線粉砕法にて倒示したよう 粒子を得る手法は、好ましくは瓜合終了時の内核粒子ス ことで行われる。この場合付着を強固にするためにトナ **一のガラス転移温度以上に加熱して根枠下に処理するこ** とが好ましい。無機及び/又は有機の機粒子の分散液を リーが不安定にならぬ量に関整することが好ましい。ま な方法を用いる外数層形成用粒子に供してもよい。

の内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の ましい。この分散液の胸製方法は前述の中間層形成用の 【0037】懸濁瓜合法で得られるトナー内核粒子をこ 徴粒子でその表面を処理して中間層を形成させた後、さ らに外殻層を形成させる方法としては、トナー内核粒子 ので、この樹脂微粒子は分散液として使用することが好 徴粒子分散液と金く同様に調製してもよいし、乳化瓜合 によって得られた樹脂エマルションをそのまま使用して 外殻を形成する手法は、前述の中間層形成法と全く同様 に実施出来る。このようにして本発明のトナーが得られ るが、必要に応じさらにシリカ等の外弦処理を行っても の要面に中間層を形成させる方法と同様に、内核粒子と 同じ帯電性の樹脂微粒子を添加混合して粒子の表面にこ この中間層を有する粒子がスラリー状で好適に得られる もよい。これら分散液、あるいはエマルションを用いて れらの粒子を均一に付着させることにより行なえるが、

【0038】上記の外殻層を形成するための乳化塩合樹 る。すなわち、ブレンステッド酸性毒又はブレンステッ 脂エマルションは、一般的には以下の手順で作製され

ド塩基性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を前

9

I μmがさらに好ましい。また分子型はGPCによる数 平均分子量で3万以上が好ましく、5万以上がさらに好 が好ましく、65℃以上がさらに好ましい。この外殻層 することにより得られる。この場合反応の転換率をほぼ 医転換率で使用し、外数層を形成しながら低合反応を進 行させてもよい。このようにして得られた樹脂エマルシ ましい。耐熱性の観点からガラス転移温度は55℃以上 を形成する樹脂エマルションには内核粒子に分散される 近した界面活性刺類と肌合開始剤を溶解させた水溶液に 100%に近く刺御することが好ましいが、それよりも ョンの粒子径は0.05~3μmが好ましく.0.1~ 汲次で添加しながら掲辞下に加熱し反応の終了まで維持 飯料などを混合分散して使用してもよい。

塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン等 のアミノ勘を有するモノマー、ピニルビリジン、ピニル 有するモノマー等が挙げられる。また、プレンステッド ピロリドン等の窡繁含有複繁環基を有するモノマー、ジ メチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチ 【0039】上配プレンステッド酸性基を有するモノマ フマル酸、ケイ皮酸等のカルポキシル茲を有するモノマ ルメタクリレート梅のジアルキルアミノ葢を有する(メ マー、スチレンスルホンアミド苺のスルホンアミド嶅を **-としては、アクリル数、メタクリル酸、マレイン酸、** 一、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノ タ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。

ル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル ナルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ロ 腹nープチル、アクリル酸イソプチル、アクリル酸ヒド ロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル ル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチ 【0040】その他のモノマーとしては、スチレン、メ とができる。この中で、スチレン、ブチルアクリレート ーt-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-ルヘキシル苺の(メタ)アクリル酸エステルを挙げるこ 酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピ n-ノニルスチレン苺のスチレン類、アクリル酸メチ ル、メタクリル酸nープチル、メタクリル酸イソブチ

て用いられるが、外殻層用に使用する場合は、重合体の ガラス転移温度が55℃以上となることが好ましい。 重 【0041】これらのモノマーは単独で、または混合し 保存安定性が悪くなる。ブレンステッド酸性基を持つモ ノマーとしてアクリル酸が、その他のモノマーとしてス チレン、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステ 合体のガラス転移温度が55℃未満の場合は、トナーの いが好適に使用される。

等が特に好ましい。

4年の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化 50 び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウ [0042] 瓜合関始剤としては、過硫酸カリウム、過 硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、及

毀姑赵糸、過数化ペンゾイル、2, 2, -アンピスイン 合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法 生血合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成 分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス **ブチロニトリル等が用いられる。これら重合関始剤はモ** / マー添加前、添加と同時、添加後のいずれの時期に重 木葉、4,4, ーアンピスシアノ吉草酸、 t ーブチルヒ ドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド梅の木裕 を組み合わせてもよい。

化炭素、トリクロロブロモメタン等が挙げられる。連鎖 【0043】本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動 **料を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具** ルカプトエタノール、ジインプロピルキサントン、四塩 移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性 体的な倒としては、 t ―ドデシルメルカプタン、2 -メ 単位体に対して0~7位量%用いられる。

は0. 1~1μm、更に好ましくは0. 1~0. 5μm ロトラックUPAを用いて測定することができる。粒径 で好ましくない。また、上記範囲より大きいと外殻層が [0044] 乳化重合で得られる重合体一次粒子の平均 である。なお、平均粒径は、例えば日機装社製、マイク が上記範囲より小さくなると凝集速度の制御が困難とな り、外殻層を形成しない単独凝集粒子が多く生成するの 粒径は、通常 0. 05~3μmの範囲であり、好ましく 不均一になり耐熱性が劣る傾向にあり好ましくない。

【0045】乳化塩合凝集法によってトナー内核粒子を 製造するには、乳化血合で得られた頂合体一次粒子のエ 凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の荷電性を有する は、乾燥処理した後の内核粒子を用いて溶融混椒粉砕法 した方が付着の均一性が増すので好ましい。この場合無 機及びノ又は有機の微粒子も付着の均一性の観点から分 凝集及び熟成を行ってトナー内核粒子を得る。乳化瓜合 無機及びノ又は有機の微粒子をその装面に付着させて内 と同様な処理により行うこともできるが、凝集工程終了 時あるいは熱成工程におけるスラリー状態で付着処理を マルジョンに着色剤及び随意に帯電制御剤等を添加し、 核粒子と逆の帯電性の中間層を形成させる方法として 散液に加工して使用することが好ましい。

【0046】無機及び/又は有機の微粒子を分散液に加 の顔料分散の方法を用いればよい。またこの分散は同じ く懸濁重合粒子の場合と全く同じで界面括性剤や保護コ ロイド類を添加して行われ、界面活性剤や保護コロイド エして使用する方法は乳化塩合凝集法で得られるトナー で、同様に水に分散するのがよい。分散の方法は懸濁重 合法で得られるトナー内核粒子の場合と全く同じで通常 内核粒子のスラリー液が一般には水スラリーであるの 質の種類や畳についても同じ手法で処理される。

の表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形 【0047】乳化蛋合凝集法で得られるトナー内核粒子 に逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をそ

ことが好ましい。付着の度合いはサンプリングして帯電 液の添加はトナー内核粒子のガラス転移温度以下で行わ 成させる手法は、好ましくは乳化蛋合凝集法の熟成工程 における内核粒子スラリーに無機及び/又は有機の微粒 強固にするために内核粒子のガラス転移温度以上に加熱 合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有す 内核粒子と逆の符電性の中間層を形成させる手法として は、乳化重合凝集法の凝集工程終了時のトナー内核粒子 スラリーに無機及び/又は有機の微粒子の分散液を加え ることでも行うことが出来る。この場合は微粒子の分散 トナー内核粒子のガラス転移温度以上に加熱して熟成工 程に入る手順で行われる。無機及び/又は有機の微粒子 の分散液は付着をより均一にするために逐次に添加する 子の分散液を加えることで行われる。この場合、付着を して根弁下に処理することが好ましい。さらに、乳化瓜 る無機及び/又は有機の微粒子をその装面に付着させて れ、攪拌下に保持して粒径の安定するのを確認した後、 **丘等を測定することで検証される。**

化重合によって得られた樹脂エマルションをそのまま使 をこの内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び/又は有 るが、この中間層を有する粒子がスラリー状で好適に得 得られるが、必要に応じさらにシリカ等の外添処理を行 【0048】乳化重合凝集法で得られるトナー内核粒子 後、さらに外殻層を形成させる方法としては、トナー内 核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内核 とが好ましい。この分散液の調製方法は前述の中間層形 成用の徴粒子分散液と全く同様に調製してもよいし、乳 用してもよい。これら分散液、あるいはエマルションを 用いて外核を形成する手法は、前述の中間層形成法と全 く同様に実施出来る。このようにして本発明のトナーが 粒子と同じ帯電性の樹脂微粒子を添加視合して粒子の表 られるので、この樹脂微粒子は分散液として使用するこ 面にこれらの粒子を均一に付着させることにより行なえ 機の微粒子でその表面を処理して中間層を形成させた

次粒子分散液と着色剤一次粒子及び必要により帯電制御 剤一次粒子を含有する分散液と混合し、粒子を凝集させ [0049] 上記乳化塩合凝集法によるトナー内核粒子 の製造法につきより詳細に説明する。即ち、前配ブレン ステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有するモ 65℃以下になるように配合したものを逐次添加して前 て粒子凝集体とし(凝集工程)、さらにこれを加熱下に **並した方法で乳化監合を行い、ついで得られた監合体一** ノマーを含むモノマー混合物をガラス転移温度が通常、 **熟成して(熟成工程)、トナー内核粒子が得られる。**

剤一次粒子を凝集させて凝集粒子を形成し、トナー内核 [0050] 上記乳化重合において、重合体一次粒子を り、着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させ て用いたりしてもよいが、重合体一次粒子と同時に着色 得る際に顔料をワックスと同時にシードとして用いた

られる着色刺としては、無殻類科又は有殻顔料、有機染 エロー、キナクリドン、ペンジジンイエロー、ローズベ **ゾ系、組合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単 ゾ系、箱合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モ** ノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれ それ用いるのが好ましい。着色刺は、通常、パインダー 樹脂100重量部に対して3~20瓜量部となるように した重合体―次粒子を用いるが、必要に応じて 2 種類以 れらの具体的な例としては、カーボンブラック、アニリ ンガル、トリアリルメタン系染料、モノアソ系、ジスア 独あるいは混合して用いることができる。フルカラート 粒子とすることが好ましい。この時、ワックスを内包化 上の重合体一次粒子を用いてもよい。また、ここで用い 料のいずれでもよく、これらの組み合わせでもよい。こ ーン、ハンザイエロー、ローダミン系染斑杆、クロムイ ナーの場合にはイエローはペンジジンイエロー、モノア ンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリ

ル酸の金属塩、金属錆体、アミド化合物、フェノール化 [0051] これちの着色剤も乳化剤の存在下で水中に い。帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ない しは併用して用いることができる。カラートナー適応性 (帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調 障害がないこと)を勘案すると、正荷電性制御剤として は4級アンモニウム塩化合物が、負荷配性制御剤として はサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜 鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錆体や、ペンジ 乳化させてエマルションの状態で用いるが、平均粒径と しては、0.01~3μmのものを用いるのが好まし 合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、 用いられる。

用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又 は分散させて用いてもよいが、重合体一次粒子と同時に せてもよいし、これらの一次粒子が緑換して粒子凝集体 が生成した段階で加えてもよいし、さらには粒径が最終 4, 4' -メチレンピス (2 - (N - (4 - クロロフェ ロキシナフタレン化合物等が好ましい。その使用量はト ナーに所銘の帯電量により決定すればよいが、通常はパ インダー樹脂100瓜畳部に対しの.01~10瓜量部 [0052] 上記乳化重合において、重合体一次粒子を 得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして 帯電制御剤一次粒子を凝集させて凝集粒子を形成し、ト ナー内核粒子とすることが好ましい。この場合、帯配飼 御刺も木中で平均粒径0.01~3μmのエマルション 色剤一次粒子を凝集させる工程で同時に添加して凝集さ 的なトナーの粒径まで粒子凝集体が成長した後に添加し ニル) アミド] -3-ヒドロキシナフタレン] 梅のヒド として使用する。添加する時期は、瓜合体一次粒子と着 用い、更に好ましくは0. 1~10瓜豊都用いる。

【0053】本発明の静電荷像現像用トナーは、必要に

<u>@</u>

91

*利用できる。 より流動化剤等の添加剤と共に用いることができ、その

[奥施例] 次に本発明の具体的態様を実施例により更に 詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限 設化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げること ような讽動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、 ができ、通常、パインダー樹脂100 血量部に対して、

り、以下の奥施例によって限定されるものではない。以

0. 01~5重数部、好ましくは0. 1~3重量部用い

下の例で「部」とあるのは「魟畳部」を意味する。ま

た、重合体粒子の平均粒径及び分子量は、それぞれ下記

酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やス ナレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗関節剤や耐剤などが は、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン [0054] さらに、本発明の静電荷像現像用トナー

内洛赳又は外洛첻として用いられる。これらの洛怙葸の 使用畳は所留する性能により適宜選定すればよく、通常 パインダー発脂100低量部に対しの.05~10低量 邸程度が好適である。

UPA、またはコールター社製、サブミクロン粒子アナ

【0057】平均粒径:日楼按社製、マイクロトラック

の方法により函定した。

ライザーN 4 S(コールターカウンターと略)によって

く内核粒子形成用重合体一次粒子の製造>攪拌装置、加 熱冷却装置、濃箱装置、及び各原料・助剤仕込み装置を 備えたガラス製反応器に下記の乳化剤、脱塩水、及びモ ンタン酸グリセリドとペヘン酸ペヘニルの混合物をノニ

ガラス転移温度:DSCにて耐定した。

頭定した。

[0055] 本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系 現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用い としては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁 性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを描した る。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般 的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ス てもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリア チレンアクリル共伍合系樹脂、シリコーン樹脂、変性シ ものや磁性キャリア等公知のものを用いることができ

オン系界面活性剤で乳化したワックスエマルジョンを仕

込み、窒緊気流下で90℃に昇温した。

【0058】その後、下記のモノマー類、及び開始剤を

8. 辞子に4時間で添加し、乳化重合を行った。

ワックスエマルション(粒径300nm) リコーン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が*

10部 (固形分で) ドナシカベンゼンスガポン酸ナトリウム

現イオン木(ワックスエマルション中の水分を含む)400部 (モノマー類) スチレン

28部 72時 3 略 0.2部 田田 トリクロロブロモメタン アクリル酸プチル ジアーラスソガン アクリル酸 (秋森姓)

8%過酸化水器水溶液 (国格理)

10.5郡 10.5部

※【0060】<乳化皿合凝集法によるトナー内核粒子の [0061] **瓜合反応をさらに3時間様袋し、乳白色のアニオン性瓜** 合体一次粒子エマルション(樹脂A)を得た。(以下、 8%アスコルビン酸水溶液 瓜合体一次粒子分散液Aと略す。)

育色色素EP-700BlueGA (大日精化社製) 7部 瓜合体一次粒子分散液 A 本の重量平均分子量は180000であった。

120部 (固形分として)

[要2]

得られたエマルションの平均粒子径は200mm、瓜合

(スラリー中の固形分として27部)をサンプリングし 50 以上の混合物をディスパーザーで分散機件しながら30 C3時間保持した(熱成工程)。ここでスラリーの一部 - 40℃に2時間保持した(凝集工程)。この後、攪拌 ,ながら70℃に昇遣して3時間保持し、更に会合粒子 (内核粒子) の結合強度を上げるため、95℃に昇温し

粒子径は6.7μmの非常にシャーブな粒度分布を示し た。この粒子のガラス転移温度は49℃であった。この て冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、40℃の送風乾 た。この粒子の体積平均粒子径は7..5 μmまた数平均 粒子に疎水性シリカ (R972、日本アエロジル社製) 燥機で10時間乾燥することにより乾燥粒子が得られ

0. 5部をケミカルミキサーを用いて外添して帯電量調 定用のトナーとした。このトナーを市販のフェライトキ ャリア (パウダーテック社製 FL-100) にトナー 濃度が4%の割合で混合し、定法に従いブローオフ帯電 最捌定器 (東芝ケミカル社製) で測定したところ-22

を作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ+18 5に調整した。根拌を続けながら下記に示す手順で得ら れたペンゾグアナミン樹脂の分散液20部(内核粒子1 た。さらに2時間攪拌と温度を維持した後冷却し中間層 粒子の体積平均粒子径は7.8μmまた数平均粒子径は 6. 6 mmの非常にシャープな粒度分布を示した。この [0062] <中間層の形成>熟成工程を終了したスラ リー液を冷却して75℃に維持し、苛性ソーダでpHを 水洗し、40℃の送風乾燥機で10時間乾燥することに より乾燥した中間層を有する粒子が得られた。この内核 製)0.5部をケミカルミキサーを用い外添してトナー 00部に対して4部)を15分でこのスラリーに添加し を形成した。このスラリーの少量を桐山ロートで濾過、 母粒子に疎水性シリカ (R972、日本アエロジル社 #Cであった。

【0063】 (ベンングアナミン樹脂分散液の関製) 水 80部に固形分濃度で1部のカチオン界面活性剤(花王 社製、サニゾールB-50)、同じく3部のノニオン界 固括性剤(花王社製、エマルゲン950)、20部のペ ンゾグアナミン樹脂(日本触媒社製、エポスターS)を で平均粒径が0.15μmになるまで分散させて分散液 現合しメディアミル(ターポ工業社製、OB-0.5)

【0064】<外殻層の形成>下記のモノマー類、及び 開始剤を提拌下に80℃で2時間で添加して乳化瓜合を

[0065]

400年 ドデップヘンゼンスルホン数ナトリウム (モノマー類) 別イドンギ [表3]

208 808 3部 アクリル酸プチル アクリル戦 スチアン

8%過酸化水紫水溶液 ジアニアヘンガン (医療)

(新羅姓)

0.2部

惟合反応をさらに1時間継続し、乳白色のアニオン性重★

脱イオン水(ワックスエマルション中の水分を含む) 400部 エレミノール JS-2 (三洋化学社製)

9

*合体一次粒子エマルションを得た。

4書 開 2003-91093 (P2003-91093A)

部)を上記の中間層を形成した粒子のスラリー液に攪拌 風乾燥機で10時間乾燥することによりトナー母粒子が 得られた。このトナー母粒子の体積平均粒子径は8.0 粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ (R97 を用い外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を 倒定したところ、 - 29 J C であった。このトナーを市 販のブリンター(ヒューレットパッカード社製、レーザ ージェット4500) に入れて試験したところ、初期か ら非常に解像度の高い鮮明な画像が1万枚の複写におい ても維持された。また、このプリンターに内臓される定 **着機のローラー温度を調節し、トナーの定権可能な温度** を測定したところ110℃から定着が可能になり、20 の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を持つことが 解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ50℃ で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せ 【0066】得られたエマルションの平均粒子径は20 0 n m、取合体の重量平均分子量は280000で、ま たガラス転移温度は66℃であった。この樹脂エマルシ ョン液15部 (内核粒子100部に対して固形分で15 の後さらに 3 時間維持して外敷層を形成した。 得られた スラリーを定法に従い脱水、洗浄を繰り返し40℃の送 μmまた数平均粒子径は6.7μmの非常にシャープな と温度(80℃)を維持しながら15分で添加した。そ 4、日本アエロジル社製)1.2部をケミカルミキサー 0 ℃以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定権

[奥施例2] 奥施例1における狙合体一次粒子エマルシ ョンの作製において乳化剤、モノマー類、等を以下のよ うに変更する以外は同じ手順を進めて本奥施例に使用す ず良好な耐熱性を示した。

[0067]

10部 (四形分で) ワックスエマルション (粒径300nm) 10.5部 8%アスコルピン酸水溶液

るカチオン性の重合体一次粒子エマルションを得た。

8

 \exists

	_	
61		20
スチレン		7.2 部
アクリル酸プチル		2 8 档
アクリル酸ジメチルアミノエチル		38
トリクロロブロモメタン		1部
(架構剤)		
ジアニテムソガン		0.2部
(既松慈)		
8%過酸化水紫水溶液		10.5部
8%アスコルビン酸水溶液		10.5部
を登	10 * 6 µ m ± 7	6 μ m また数平均粒子径は 6. 2 μ mの非常にシャ·
定したところ+18μCであり、ガラス転移温度は45	な粒度分	な粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ(
でであった。続いて熱成工程の終了したスラリー液を7	74、日7	74、日本アエロジル社製)0.5部をケミカルミ
5℃に冷却した後、pHを2.5に調整し実施例1で開	ーを用い	-を用いて外添して本発明のトナーを作製し、上記(
製した樹脂A40部を15分で添加した。この後は奥施	法で帯配	趺で帯電量を測定したところ、+14μCであった。
例1と同じ操作を行い、中間層を有する粒子を得た。こ	017-	のトナーを市販複写機(シャープ社製、SF-25
のトナー搭電量は-27gCであった。	0) E入	0) に入れて試験したところ、初期から非常に解像!
[0068] さらにゆられた中間圏粒子のスラリー液に	高い鮮明	高い鮮明な画像が2万枚の複写においても維持され』
下記に関製した樹脂エマルションを加え、実施例1と同	また、い	また、この複写機に内臓される定着機のローラー温
様に操作してトナー母粒子を得た。	配符し、	関節し、トナーの定着可能な温度を測定したところ、
(外数層用樹脂エマルションの関製) 下記のモノマー 20		15℃から定着が可能になり、200℃以上でもオー
類、及び開始剤を攪拌下に80℃で2時間で添加し、乳	ットを起	ットを起こさない非常に低温で定着の可能な、かつク
化瓜合を行った。	可能温度	可能温度巾の広い性能を持つことが解った。さらに
[000]	1-1-5	トナー50gをポリ瓶にいれ、50℃で24時間保
[接5]	たところ	たところ熱融着による固まりは発生せず、良好な耐
ドアップスンガンステキン数ナトリウム 0. 4色	を示した。	۵
成 ケ ナン 大 400 倍	[奥施例	[奥施例3] 攪拌裝置、加熱冷却裝置、礦箱裝置、
(モノマー類)	各原料・	各原料・助剤仕込み装置を備えたステンレス製反応
スチアン 8 0 倍	下配の乳	下記の乳化剤、脱塩木、及びモンタン酸グリセリド
アクリル酸ブチル 20部	く縫ハく	ヘン酸ペヘニルの混合物をノニオン系界面活性剤で
アクリル戦ジメチルアミノエチル 3倍	30 したワッ	したワックスエマルジョンその他下配の材料を仕込
(武績姓)	TKホモ	TKホモミキサー(特殊機化社製)を用い、600
シアリアくソカソ 0.2時	pm41	p m で 1 5 分税枠した。
(成為)	[007	【0071】その後、通常の福型の提件機での機件
8%過觀化水碟水稻液 10.5部	7000	4時間重合を行ってトナー母粒子スラリー
8%アスコルビン製木砕液 10.5節	ž,	
重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のカチオン性重	[007	21
合体一次粒子エマルションを得た。この樹脂のガラス転	[發6]	
移温度は68℃であった。		
TO THE PROPERTY OF THE PARTY OF		

6 あ方 , j 東度の たりを取る インとを 存し ++

なない 及び器に **?**શ.የረ 0 ź

무

腎色色紫EP-700BiueGA (大日精化社製) [0070] このトナー母粒子の体積平均粒子径は7. *

(国形分で) 10部 7.2部 部分ケン化ポパール(日本合成社製、ゴーセノールKH-17) 4部 28部 脱イオン水 (ワックスエマルション中の水分を含む) ワックスエマルション (粒径300nm) アクリル酸ブチル (モノマー類) スチレン (財権権)

(12)

22 格 2, 2' ーアゾビス (2, 4ージメチルパレロニトリル) (桁包包御包)

ポントロンS-34(オリエント化学社製)

このスラリーの一部を実施例1と同じ操作で乾燥して母 粒子化し、さらに同様な処理をして帯電量を測定したと ころ-20 4 Cであった。

2部の燐酸三カルシウムを溶解した水溶液 (2部の燐酸 ラリーのpHは4であり、燐酸三カルシウムの析出する カルシウムを8部の水に懸濁し、硝酸でpHを2として 水溶液化した)を10℃、機件下に15分で添加し、さ らに2時間維持して中間層を有する粒子を得た。このス [0073] 続いて懸濁亀合の終了したスラリー液に、 pHであった。

持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶に なり、200℃以上でもオフセットを起こさない非常に ンターによる実写においては良好な画像が得られ、定巻 可能な温度を调定したところ120℃から定着が可能に 低温で定着の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を いれ50℃で24時間保存したところ熱融格による固ま [0074] この後は奥施例1と同じ操作を経てトナー を得た。このトナーの帯電査はー21μCであり、プリ りは発生せず、良好な耐熱性を示した。

教液のトナー内核粒子への付着のタイミングを熱成工程* [奥施例4] 奥施例1においてペンゾグアナミン樹脂分

ポリエステル樹脂(三菱レーヨン社製、ダイヤクロンFC1233)80部 マスターパッチ顔料(山陽色紫杜製、1-803;脊色顔料濃度40%)

電荷制御剤(オリエント化学社製、ポントロンS-34) ワックス (三洋化成社製、ピスコール550P)

このトナー内核粒子の体積平均粒子径は8.8μmまた ω またこの粒子に1.2部の疎水性シリカ(日本アエロジ 移温度は54℃であった。またこの内核粒子に0.5部 して、中間層を有する粒子を得た。この粒子の帯電畳は 数平均粒子径は6.7μmの粒度分布を示し、ガラス転 の疎水性シリカ (日本アエロジル社製、R-972)を ケミカルミキサーで外添し(トナーA)、帯電量を測定 5 部の燐酸三カルシウム粉末(丸尾カルシウム社製)を **混合し、ケミカルミキサーの中のトナーの内温が55℃** になるように加熱しながら間欠的に10分間外添処理を したところー24μCであった。さらに3部のベンゾグ アナミン樹脂(日本触媒社製、エポスターS)及び0.

度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その [比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行な う前の外添処理トナー(トナーA)のプリンターによる 実写を500枚行ったところ、帯電量低下のため画像濃 表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているため に優れた帯電維特性を持つのに対して、その処理を行わ ないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不 均一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリ カが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定 発生せず、良好な耐熱性を示した。

> で調製した外殻層形成用樹脂エマルションを固形分換算 で10部になるように添加しさらに水300部にディス パーザーを用いて分散させた。この分散液を市販のスプ

+15μCであり、この中間圏を有する粒子に実施例1

C、供給型1L/min、アトマイザー80000rp mの運転条件にて乾燥と同時に外殻層の形成を行い、ト

μmまた数平均粒子径は6.9μmの粒度分布を示し、

ナー母粒子を得た。この粒子の体積平均粒子径は9.

0.2 時

シアニテスソナソ

(三紀三)

レードライヤー(アシザワニロアトマイザー社製、モー

ビルマイナー) で入り口温度120℃、出口温度80

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

* 終了時から凝集工程終了時に変えたこと以外は全く同じ 2部

操作を行いトナーを得た。このトナーの粒度を固定した ところ、体積平均粒子径は9.3μmまた数平均粒子径 フセットを起こさない、非常に低温で定権の可能な、か つ定着可能温度巾の広い性能を持つことが解った。さら にこのトナー50gをポリ瓶にいれ、50℃で24時間 保存したところ熱融着による固まりは発生せず、良好な は6.9μmであり、実施网1よりはややブロードにな 配盘は一20gCであり、ブリンターによる奥写におい て良好な画像が得られ、定落可能な温度を測定したとこ ろ115℃から定着が可能になり、200℃以上でもオ ったが比較的シャープな分布を示した。このトナーの帯 耐熱性を示した。

をヘンシェルミキサーで分散し、続いて2軸押出し機に 従いトナー母粒子を作製した。即ち、下配の材料混合物 て溶融混練した後、1式ジェットミルで粉砕すると同時 [実施例5] 以下の材料を用い溶融股牌粉砕法で定法に に風力分級を行い、所留粒径のトナー内核粒子を得た。

[0075] [扱7]

ル社製、Rー974)をケミカルミキサーで外添し、符 による奥写において良好な画像が得られ、定着可能な温 200C以上でもオフセットを起こさない比較的低温で 50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは 定着の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を持つこ **転量を測定したところ、一23gCであり、プリンター** 度を測定したところ、145℃から定着が可能になり、 とが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ、

性が損なわれるものと考えられる。

面Aの代わりに5部のペングプナミン樹脂(日本触媒 社製、エポスターS)を使用したこと以外は金く同様に 操作してトナーを得たが、中間番形成粒子の表面を走査 電子顕微鏡で観算したところ、ペンググアナミン樹脂の 付着が観賞されなかった。さらに外殻圏も形成すること が出来ず本発明のトナーが得られなかった。これは内核 粒子とその姿面に付着させたペングアナミン樹脂が共

28 に正帯電性であり、電気的にお互いに反発したために付着しなかったものと考えられる。

[0076]

【発明の効果】本発明により定着性と耐熱性の共に優れたトナーが得られる。また、本発明のトナーは、高解像度用のブリンター、複写機等に適用することができる。